

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

SHIGENORI ISHIHARA

Application No.: 09/779,645 ✓

Filed: February 9, 2001

For: ORGANIC SUBSTANCE
REMOVING METHODS,
METHODS OF PRODUCING
SEMICONDUCTOR DEVICE,
AND ORGANIC SUBSTANCE
REMOVING APPARATUSES

) : Examiner: Not Yet Assigned

) : Group Art Unit: 2812

: May 8, 2001

X RECEIVED
MAY 11 2001
TC 2800 MAIL ROOM

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

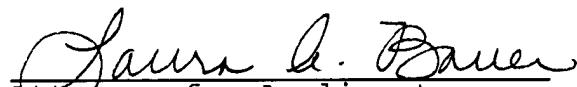
Applicant hereby claims priority under the International Convention and all rights to which he is entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Application:

2000-036862 (Pat.), filed February 15, 2000.

A Certified copy of the priority document is enclosed.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicant
Registration No. 29,767

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 167824 v 1

CFO15/122 US/fu



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 2月 15日

出願番号
Application Number:

特願2000-036862

出願人
Applicant(s):

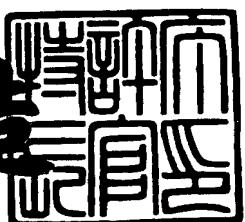
キヤノン株式会社

RECEIVED
MAY 11 2001
TC 2800 MAIL ROOM

2001年 3月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3016537

【書類名】 特許願

【整理番号】 4142026

【提出日】 平成12年 2月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/30
H01L 21/302
H01L 21/3065

【発明の名称】 レジスト除去方法及びレジスト除去装置

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 石原 繁紀

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100065385

【弁理士】

【氏名又は名称】 山下 穂平

【電話番号】 03-3431-1831

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010700

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703871

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト除去方法及びレジスト除去装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン注入することによって変質部分が生じたレジストを、少なくとも酸素を含有するガスによるプラズマ処理を行うことにより半導体基体から除去するレジスト除去方法であって、

前記プラズマ処理を行うことにより前記半導体基体から前記レジストを除去する前に、前記変質部分を該プラズマ処理によって除去できるように改質処理することを特徴とするレジスト除去方法。

【請求項2】 前記改質処理は、フッ素系ガスと酸素との混合ガスによってプラズマ処理することを特徴とする請求項1に記載のレジスト除去方法。

【請求項3】 前記フッ素系ガスは、フッ素、窒素或いは硫黄、或いはこれらの各化合物又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項2に記載のレジスト除去方法。

【請求項4】 前記改質処理におけるプラズマ処理は、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 以上の密度のプラズマによって行うことを特徴とする請求項2又は3に記載のレジスト除去方法。

【請求項5】 前記フッ素、窒素或いは硫黄、或いはこれらの各化合物又は混合物は、

CF_4 , C_2F_6 , C_2F_5 , C_2F_2 , CHF_3 , NF_3 , SF_6 , S_2F_2 , SF_2 , SF_4 , SOF_2 の各化合物又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項3又は4のいずれか1項に記載のレジスト除去方法。

【請求項6】 前記改質処理における前記プラズマ処理は、前記混合ガスに水素ラジカルを生成するガスを混合したガスによるプラズマによって行うことを特徴とする請求項2から5のいずれか1項に記載のレジスト除去方法。

【請求項7】 前記レジストを除去するために行う前記プラズマ処理は、前記混合ガスよりも前記フッ素系ガスの濃度が低い混合ガスによるプラズマによって行うことを特徴とする請求項2から6のいずれか1項に記載のレジスト除去方法。

【請求項8】 前記改質処理における前記プラズマ処理及び前記レジストを除去するために行う前記プラズマ処理は、いずれも前記半導体基体を加熱した状態で行うことを特徴とする請求項2から7のいずれか1項に記載のレジスト除去方法。

【請求項9】 前記改質処理における前記プラズマ処理の加熱温度よりも、前記レジストを除去するために行う前記プラズマ処理の加熱温度の方を高くすることを特徴とする請求項8に記載のレジスト除去方法。

【請求項10】 イオン注入することによって変質部分が生じたレジストを半導体基体から除去するレジスト除去装置において、

真空容器と、

前記真空容器内を減圧する手段と、

前記真空容器に前記変質部分を改質するためのフッ素系と酸素との混合ガス又は前記混合ガスにより改質された変質部分を含む前記レジストを前記半導体基体から除去するための少なくとも酸素を導入する手段と、

導入された前記混合ガス又は前記酸素によるプラズマを発生させる手段とを備えることを特徴とするレジスト除去装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イオン注入することによって変質部分が生じたレジストを除去するレジスト除去方法及びレジスト除去装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体基体にデバイスを形成するために、半導体基体上に形成した酸化膜などを選択的にエッチングしたり、局所的にリン、砒素、ホウ酸などの物質をイオン注入する。選択的エッチング等は、感光性樹脂などから成るフォトレジストがマスク材として用いられる。

【0003】

そして、たとえば選択的エッチングを終えると、フォトレジストは不要となる

ため、除去する必要があり、このため、フォトレジストが、有機物から成る場合には、酸素プラズマ、酸素ラジカル、オゾン等を用いたドライ処理によって、フォトレジストを酸化作用により酸化又は灰化させて除去する手法がある。

【0004】

この手法は、たとえば酸素に放電したり、紫外線を照射すると、フォトレジストが活性化した酸素に曝露されるため、酸化作用により、水蒸気、二酸化炭素又は一酸化炭素などの気体に灰化されるという原理を利用したものである。

【0005】

しかし、局所的なイオン注入をする際に、マスク材として使用されたフォトレジストを、上記と同様の手法によって除去しようとしても、注入されたイオンがフォトレジストの表面付近を変質、硬化させるため、フォトレジストを酸化しやすく、そのため、フォトレジストを除去するのに長時間を要していた。

【0006】

なお、注入されたイオンがフォトレジストの表面付近を変質させるのは、*Nuclear Instruments and Methods*, B39, p.809~812に記載されており、たとえばクロール・ノボラック樹脂をベースとしたレジストに、リンが注入された場合には、主鎖のフェノール環にリンが結合し、メチレン基との置換を経て進行する架橋が原因とされている。

【0007】

また、変質したフォトレジストを通常の灰化温度である150°C~250°Cに昇温すると、フォトレジストのうちイオンにより変質等していない部分で有機溶媒の蒸気が発生し、これにより、フォトレジストの表面付近で大きいフレーク上のパーティクルとなり飛散する、いわゆるポッピングが生じる場合があり、ポッピングが生じると半導体基体を汚染することが知られている。

【0008】

さらに、注入されたイオンは、酸化プラズマにより揮発しにくく安定した酸化物の生成源となるため、フォトレジストが酸素などの活性種によって灰化除去された後に酸化物が生成され、この酸化物が半導体基体上に残留する場合がある。残留した酸化物は、半導体基体から除去する必要があり、そのため、この酸化物

を洗浄液で除去し、さらに、この半導体基体を乾燥処理していた。

【0009】

イオン注入により表面付近が変質したフォトレジストは、一般的に、 CF_4 に代表されるフッ化炭素系ガスを添加した酸素プラズマにより灰化を行い、フッ素の活性種によってイオン種を揮発性の化合物にすることによって除去する。しかし、このとき、フォトレジストの開口部などのように、半導体基体のフォトレジストが形成されていない部分が、フッ素の活性種に長時間曝されることによって腐食される場合があるため、より精度の高い加工が要求される近年の高精細化した半導体デバイスの製造プロセスに用いることは好ましくない。

【0010】

このため、J J A P 2 8 卷 1 0 号 P 2 1 3 0 ~ P 2 1 3 6 には、たとえば水素プラズマや水蒸気プラズマの R I E (反応性イオンエッチング) を用いて、下地への腐食が少ない水素の活性種によってフォトレジスト表面の変質層を還元して除去した後に、変質部分の下に存在する変質していない部分を、酸素プラズマを用いたダウンフロー・アッシングなどにより灰化して除去する 2 段階の処理方法が提案されている。

【0011】

また、特開平 5 - 2 7 5 3 2 6 号公報などには、たとえば注入されたイオン種を除去する作用のあるフッ素系ガスを酸素に添加したプラズマにより、変質部分を灰化除去した後に、残留した変質されていないレジスト部分を酸素プラズマにより灰化するという 2 段階の処理方法が記載されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開平 5 - 2 7 5 3 2 6 号公報に記載されている技術では、変質部分を灰化除去している間に、半導体基体のフォトレジストが形成されていない部分がフッ素系ガスによって腐食されているため、より精度の高い加工が要求される近年の高精細化した半導体デバイスの製造プロセスに用いることは好ましくない。

【0013】

また、JJAP28巻10号P2130～P2136に記載されている技術では、水素の活性種によるアッシングは、処理速度が遅いため、処理効率の低下が懸念される場合がある。

【0014】

そこで、本発明は、半導体基体の腐食を抑えるようにして半導体基体からレジストを除去する方法を提供することを課題とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、イオン注入することによって変質部分が生じたレジストを、少なくとも酸素を含有するガスによるプラズマ処理を行うことにより半導体基体から除去するレジスト除去方法であって、前記プラズマ処理を行うことにより前記半導体基体から前記レジストを除去する前に、前記変質部分を該プラズマ処理によって除去できるように改質処理する。

【0016】

また、本発明は、イオン注入することによって変質部分が生じたレジストを半導体基体から除去するレジスト除去装置において、真空容器と、前記真空容器内を減圧する手段と、前記真空容器に前記変質部分を改質するためのフッ素系と酸素との混合ガス又は前記混合ガスにより改質された変質部分を含む前記レジストを前記半導体基体から除去するための少なくとも酸素を導入する手段と、導入された前記混合ガス又は前記酸素によるプラズマを発生させる手段とを備える。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

【0018】

図1は、本発明の実施形態のフォトレジストを除去する除去装置の構成図である。図1に示すフォトレジストの除去装置は、マイクロ波等の高周波などを用いて発生させた $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 程度の高密度プラズマによって、半導体基体に形成されたフォトレジストのイオン注入による変質部分を改変して、さらに、改変した変質部分を含むフォトレジストを酸素プラズマ処理などによって除去するも

のである。

【0019】

図1に示すフォトトレジストを除去する除去装置は、載置された半導体基体（ウエハ）103を加熱するヒータ105と、図示しないガス供給系により供給されるプラズマ処理用ガスを導入するガス導入口106と、図示しない高周波電力源であるところのマイクロ波発生器などにより発生された高周波などのマイクロ波を導入するマイクロ波導波管108と、マイクロ波導波管108により導かれたマイクロ波を誘電する誘電体窓107と、図示しない真空ポンプが接続される排気口102とを有する真空容器101を備えている。なお、ヒータ105の上下方向の位置は、ヒータ105上に載置される半導体基体103が、プラズマ中のイオンが到達しない様な高さとしている。

【0020】

図2は、図1に示すフォトトレジストを除去する除去装置の使用方法を示すフローチャートである。図2を用いて図1のフォトトレジストを除去する除去装置の使用方法について説明する。

【0021】

まず、フォトトレジストの変質部分が、酸素プラズマにより除去できるように、改質処理を行う。改質処理は、たとえば100°C程度に加熱されたヒータ105の上に、イオン注入したことにより、難灰化性に変質した変質部分が存在するフォトトレジストが形成されている半導体基体103を載置する。こうして、ヒータ105により半導体基体103を100°C程度に加熱する（ステップS1）。

【0022】

なお、加熱温度は、一般に、高い方が高密度プラズマによって改質処理を行う時間を短縮することができるが、半導体基体が汚染されることを防止するため、フォトトレジストがポッピングを生じない程度の温度とすることが必要であるため、ここではたとえば100°Cとしている。

【0023】

つづいて、排気口102に接続された図示しない真空ポンプによって、真空容器101内の圧力を減じて、ほぼ真空になるようにする。つぎに、図示しないガ

ス供給系により、プラズマ処理用ガスとして供給されるCF₄及び酸素を、真空容器101内の圧力が 1.99×10^2 Pa(≈ 1.5 Torr)程度になるまで排気しながら、ガス導入口106を介して真空容器101内に導入する(ステップS2)。

【0024】

このとき、酸素はたとえば1000sccmの流量で、CF₄はたとえば1.0sccmの流量で導入して、プラズマ処理用ガス中のCF₄の濃度が約0.1%となるようにしている。

【0025】

そして、図示しないマイクロ波発生器により発生させたマイクロ波を、たとえば1500Wで出力させる(ステップS3)。このマイクロ波は、マイクロ波導波管108を通じて真空容器101側に導入される。マイクロ波導波管108により導入されたマイクロ波は、誘電体窓107を通じて真空容器101内に導入される。

【0026】

上記のような条件で、CF₄及び酸素にマイクロ波が當てられると、 1×10^1 $^2\text{cm}^{-3}$ 程度の高密度プラズマが発生する(ステップS4)。この高密度プラズマにより、半導体基体103の変質部分が改質処理される。

【0027】

なお、ガス導入口106からプラズマ処理用ガスを導入しているときには、プラズマ処理用ガスの導入量に応じてガス排気口102から真空ポンプにより排気することにより、真空容器101内の圧力を、 1.99×10^2 Pa程度に保持するようにしている。

【0028】

また、たとえばフォトレジストを塗布、パターニングした後に、リン(P⁺)を注入エネルギー80keV、ドーズ量 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ という条件でイオンインプラした8インチの半導体基体103に対して、 $1 \times 10^{12}\text{cm}^{-3}$ 程度の高密度プラズマによって改質処理をしたときに、改質処理に要する時間は30秒程度であった。

【0029】

つぎに、酸素プラズマによってフォトレジストの灰化処理を行う。灰化処理は、まず、ヒータ105の温度を保持し及び真空容器101を気密に保持したまま、排気口102に接続されている真空ポンプにより真空容器101をほぼ真空になるまで排気することにより減圧する。その後、真空容器101内の圧力を $0.399 \times 10^2 \text{ Pa}$ ($\approx 0.3 \text{ Torr}$) 程度とした状態で、ガス導入口106からたとえば 1000 sccm の流量で純粋な酸素を導入する（ステップS5）。

【0030】

つぎに、図示しないマイクロ波発生器により発生させたマイクロ波を、たとえば 1500 W で出力させる（ステップS6）。このマイクロ波は、マイクロ波導波管108を通じて真空容器101側に導入される。マイクロ波導波管108により導入されたマイクロ波は、誘電体窓107を通じて真空容器101内に導入される。

【0031】

上記のような条件で、酸素にマイクロ波が当てられると、 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 程度の高密度の酸素プラズマが発生する（ステップS7）。酸素プラズマが改質処理されたフォトレジストを灰化し除去する。上記条件で、灰化処理を行うと処理に要した時間は50秒程度であった。

【0032】

なお、灰化処理を酸素のみによる酸素プラズマで処理するよりも、たとえば半導体基体に腐食を生じない程度に濃度を低くしたフッ素系ガスと酸素との混合ガスや、プラズマ内で水素ラジカルを生成する、たとえばフォーミングガスと酸素とを半導体基体が腐食しないように適当な比率で混合した混合ガスを用いると、灰化処理に要する時間を短縮化することができる。

【0033】

そのため、改質処理を終えた半導体基体103が載置されている真空容器101に、導入していたプラズマ処理用ガスの CF_4 の濃度を低くしたガスを引き続き導入してもよい。

【0034】

また、酸素プラズマによって灰化処理をするときに、ヒータ105による半導体基体103の加熱温度をたとえば250℃まで上昇させると、灰化処理を行うのに必要な時間が短縮でき、約20秒間程度でフォトレジストの灰化処理を行うことができる。

【0035】

ただし、この手法によってフォトレジストを除去しようとすると、ヒータ105の温度を上昇させる時間を要することになる。そのため、高密度プラズマによって改質処理をする間は、半導体基体103をヒータ105上に載置せずヒータ105の上方を保持し、酸素プラズマ処理をする間は、半導体基体をヒータ105上に載置させるように、半導体基体103をヒータ105の上方で上下に移動できるような移動手段を備える必要がある。

【0036】

なお、プラズマ中のイオンによって半導体基体103が腐食されないように、移動手段によって上方に移動された半導体基体103の位置は、プラズマ中のイオンが到達しないような、ラジカルのみが存在するような位置までとすることが必要である。

【0037】

さらに、ヒータ105の温度を上昇させることによって、フォトレジストを除去するまでに要する時間を少なくするために、たとえば図1に示したフォトレジストと同様の除去装置を用意して、この除去装置のヒータをたとえば250℃に加熱した状態で、改質処理がされた半導体基体103を、このヒータ上に載置して灰化処理してもよい。

【0038】

また、高密度プラズマによって改質処理された半導体基体103を、灰化処理する前に、真空容器101から取り出して、フォトレジストの状態を調査したところ、フォトレジストの変質部分がプラズマ処理をする前と異なる物質に改質され、たとえばこれを250℃に加熱してもポッピングが生じない。

【0039】

そのため、改質処理をした半導体基体103を、酸素プラズマによって灰化処理しても、後述するように注入されたイオン成分の酸化物が半導体基体103上にほとんど残らない。なお、フォトレジストそのものの膜厚は、改質処理の前後でほとんど変化していない。

【0040】

図3は、図1に示したフォトレジストの除去装置によって改質処理する時間と、改質処理後に灰化処理を行うことによる半導体基体103上の酸化物の残渣との関係を示す図である。図3に示すように、たとえば改質処理を行う時間が、28秒までの間には、改質処理時間に応じて半導体基体103上の0.2μm以上の大きさの酸化物の残渣は、たとえば 1×10^4 個程度から 1×10^2 個程度まで、指数対数的に減少する。

【0041】

一方、改質処理を行う時間が28秒を超えると、半導体基体103上の酸化物の残渣に大きな変化はない。そのため、改質処理を行う時間を、28秒を大きく上回る様な時間とすると、半導体基体103のフォトレジストが形成されていない部分が腐食されるため好ましくない。

【0042】

そこで、本実施形態では、上記のように、半導体基体103を改質処理する時間を、30秒程度の時間としている。なお、半導体基体103の条件及びヒータ105による加熱条件等が同じ場合には、改質処理する時間と、改質処理した後に酸素プラズマによって灰化処理したときの半導体基体103上の酸化物の残渣とに再現性が見られた。また、半導体基体103のフォトレジストが形成されていない部分は、1Å以下の厚さしか腐食されていなかった。

【0043】

図4は、図1に示したフォトレジストの除去装置によって改質処理した半導体基体103に形成したフォトレジストの変質部分の表面からの距離と、その距離に対するフッ素及びリンの各濃度との関係を示す図である。なお、図4に示す結果は、2次イオン質量分析(SIMS)により分析したものである。

【0044】

図4に示すように、フォトレジストの表面付近には、注入したイオン成分であるリンと同程度の濃度のフッ素が存在している。これは、改質処理をした結果、注入したイオン成分であるリンがフォトレジスト内でフッ素と結合していることを示唆している。

【0045】

すなわち、改質処理によって、注入したイオン成分であるリンとフッ素とが結合すると、フェノール環の間に形成されていた架橋の切断が生じるため、この後に通常の酸素プラズマを行えば、灰化中にイオン成分を揮発性のフッ化物として除去することができると考えられる。

【0046】

図5は、図1に示したフォトレジストの除去装置によって、半導体基体103からフォトレジストを除去する処理をした結果を示す図である。図1に示したフォトレジストの除去装置によってフォトレジストを除去すると、図5に示すように、フォトレジストの改質処理に要する時間及び灰化処理に要する時間の合計が、たとえば80秒間という時間で、8インチサイズの半導体基体103の表面には、0.2μm以上の大きさのフォトレジストの残渣は50個程度となる。

【0047】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のレジスト除去方法は、イオン注入することによって変質部分が生じたレジストの変質部分を改変し、その後、少なくとも酸素を含有するガスによるプラズマ処理を行い半導体基体からレジストを除去するため、半導体基体の腐食を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施形態のフォトレジストの除去装置の構成図である。

【図2】

図1のフォトレジストの除去装置の使用方法を示すフローチャートである。

【図3】

図1に示したフォトレジストの除去装置によって改質処理する時間と、改質処

理後に灰化処理を行うことによる半導体基体上の酸化物の残渣との関係を示す図である。

【図4】

図1に示したフォトトレジストの除去装置によって改質処理した半導体基体に形成したフォトトレジストの変質部分の表面からの距離と、その距離に対するフッ素及びリンの各濃度との関係を示す図である。

【図5】

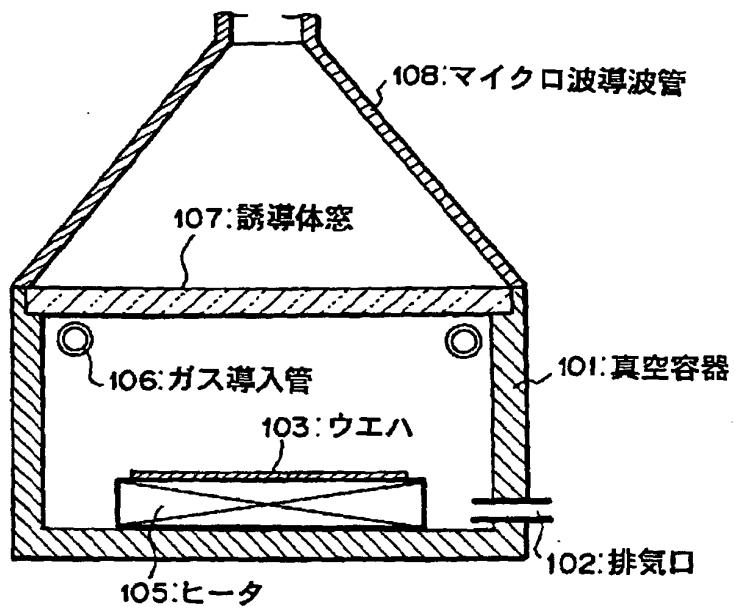
図1に示したフォトトレジストの除去装置によって、半導体基体からフォトトレジストを除去する処理をした結果を示す図である。

【符号の説明】

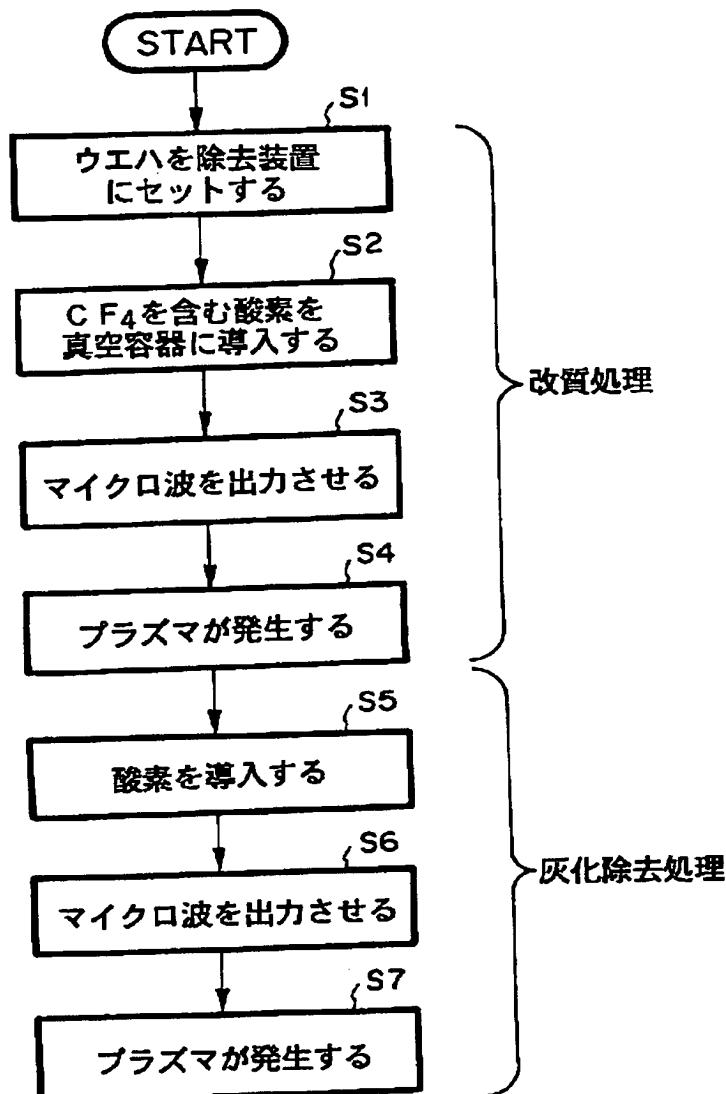
- 101 真空容器
- 102 排気口
- 103 半導体基体
- 105 ヒータ
- 106 ガス導入口
- 107 誘電体窓
- 108 マイクロ波導波管

【書類名】 図面

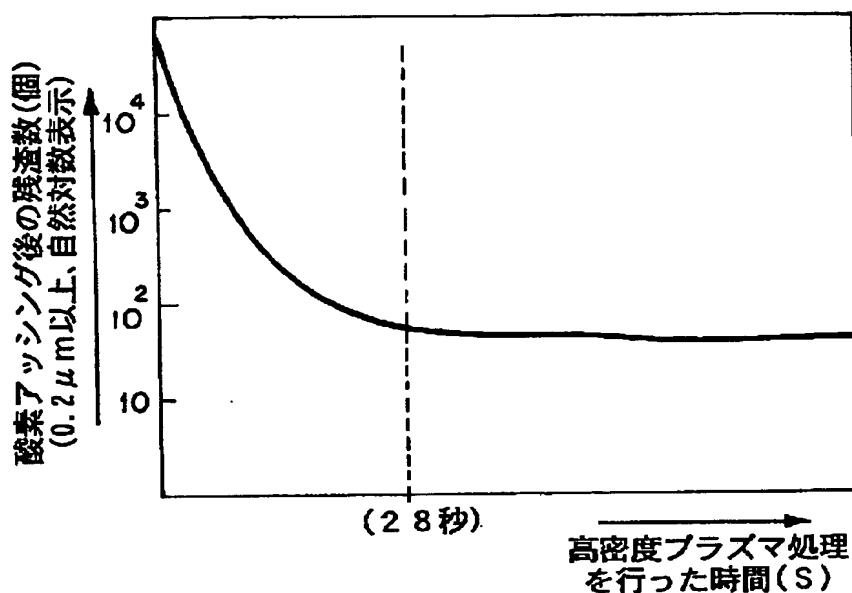
【図1】



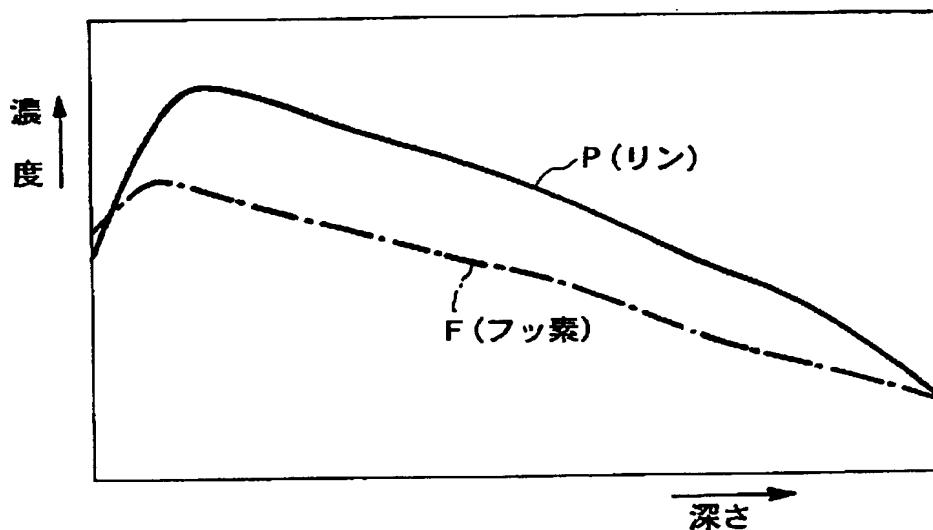
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

表：本発明の実施例1の処理結果

処理後のウエハ表面の残渣数 (0.2 μ m以上、Φ8インチ)	50個
灰化除去処理に要した時間	80秒

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い処理効率で半導体基体からレジストを除去する方法を提供する。

【解決手段】 イオン注入することによって変質部分が生じたレジストを、少なくとも酸素を含有するガスによるプラズマ処理を行うことにより半導体基体から除去するレジスト除去方法であって、前記プラズマ処理を行うことにより前記半導体基体から前記レジストを除去する前に（ステップS5からステップS7）、前記変質部分を該プラズマ処理によって除去できるように改質処理する（ステップS1からステップS4）。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社